

8- (3)- (d)

JP, HQ- 286816, A

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-286816

(43)公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl.⁶

C 08 F 8/10
226/02

識別記号

MGE
MNL

府内整理番号

F I

C 08 F 8/10
226/02

技術表示箇所

MGE
MNL

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平9-3176

(22)出願日 平成9年(1997)1月10日

(31)優先権主張番号 特願平8-31713

(32)優先日 平8(1996)2月20日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003975

日東紡績株式会社

福島県福島市郷野目字東1番地

(72)発明者 加藤 正

福島県郡山市富久山町久保田字愛宕32-13

(72)発明者 竹内 実

福島県郡山市富久山町福原字塩島1番地

C-13

(72)発明者 林 郁夫

福島県郡山市富久山町久保田字愛宕55-10

(72)発明者 遠藤 忠雄

福島県郡山市富久山町久保田字下河原31-9

(74)代理人 弁理士 浅村 鮎 (外3名)

(54)【発明の名称】 アシル化ポリアリルアミン及びその製造方法

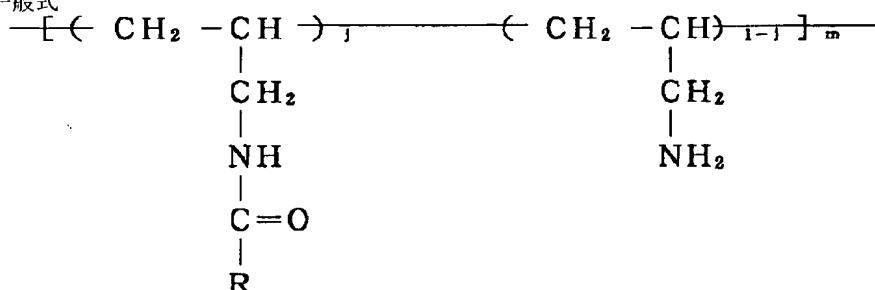
(57)【要約】

【課題】 アシル化ポリアリルアミン及びその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 重合度10以上のポリアリルアミンの溶液を無水酢酸等の無水カルボン酸で処理することにより、アシル化ポリアリルアミンを簡単に製造することができる。かかる方法により、得られるアシル化ポリアリルアミンのカチオン密度を容易に制御することができ、得られるアシル化ポリアリルアミンは反応染料用染料固着剤、直接染料用染料固着剤などの分野において有効な材料となり得るものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

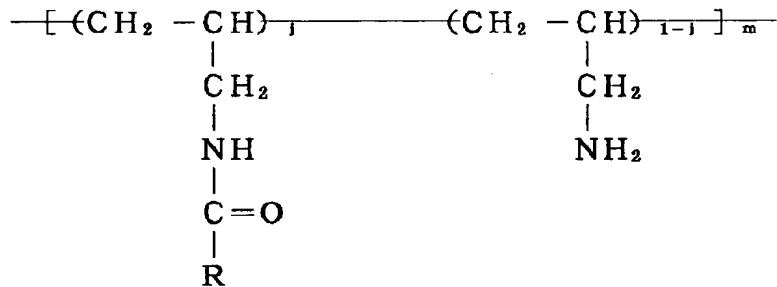
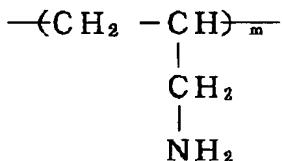


(式中、mは10以上の整数を示し、jは0<j<1を満足する数を示し、Rは炭素数1~17のn-またはiso-アルキル基を示す)で表わされるアシル化ポリアリルアミン、またはそのアシル化ポリアリルアミンの塩。

【請求項2】 Rが炭素数1~11のn-またはiso-アルキル基である請求項1のアシル化ポリアリルアミン、またはそのアシル化ポリアリルアミンの塩。

【請求項3】 一般式

【化2】



(式中、mは10以上の整数を示し、jは0<j<1を満足する数を示し、Rは炭素数1~17のn-またはiso-アルキル基を示す)で表わされるアシル化ポリアリルアミン、またはそのアシル化ポリアリルアミンの塩を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なポリアリルアミン誘導体及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、カチオンが少ない新規なポリアリルアミン誘導体及びその簡単な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアリルアミンは、側鎖に第一アミノ基($-\text{NH}_2$)を含む直鎖のオレフィン系重合体で、水

【化1】

1

2

(式中、mは10以上の整数を示す)で表わされるポリアリルアミンに、一般式 $(\text{RCO})_2\text{O}$ (式中、Rは炭素数1~17のn-またはiso-アルキル基を示す)で表わされる無水カルボン酸を処理し、次いで、副生したカルボン酸をアルカリにより中和し、必要に応じて更に有機酸または無機酸で処理して一般式

【化3】

20

40

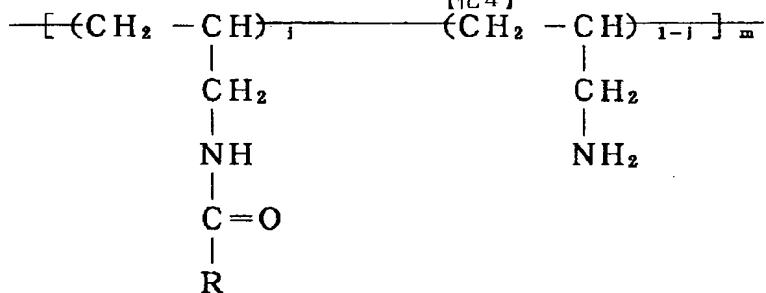
に良く溶け、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子である。ポリアリルアミンは、独特な反応性高分子構造と性質を持ち、そのため、反応染料用染料固着剤、直接染料用染料固着剤、食品保存剤等、極めて多くの分野で使用されている。また、ハロゲン化銀写真感光材料、徐放性医薬組成物、イオン交換樹脂、機能膜等の分野でポリアリルアミンを使用することが提案されている。しかし、シーエムシー発行の「反応性ポリマーの合成と応用」80~92頁(1989)に記載されているように、一般的にいえば、反応性高分子中の反応基の数は、あまり多い必要は無く、多すぎても不都合な場合すらある。一方、共重合によりアミノ基を減少させた重合体を合成することも考えられるが、モノアリルアミン単量体は、通常のビニル系単量体とは共重合しないので、共重

50

合により、カチオン密度の小さいポリアリルアミン系重合体を合成することは困難である。

【0003】そこで、ポリアリルアミンの-NH₂基を他の化合物と反応させて不活性基にする方法も検討されている。例えば、ポリ-(N-アリル尿素) (特公昭63-43403)、含フッ素基で修飾した高分子化合物(特開平1-207312、特開平2-64114)等のポリアリルアミン誘導体が知られている。しかし、これらのポリアリルアミン誘導体は、製造するための試薬が毒性を有するものが多く、また、反応溶媒に有機溶剤を使用することから、容易に精製することが難しい等の問題があり、実用的に使用されることは、ほとんどないのが現状であった。

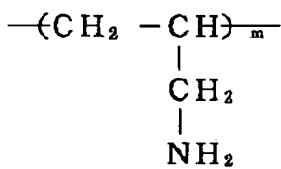
【0004】



(式中、mは10以上の整数を示し、jは0 < j < 1を満足する数を示し、Rは炭素数1～17のn-またはiso-アルキル基を示す)で表わされるアシル化ポリアリルアミン、またはそのアシル化ポリアリルアミンの塩である。

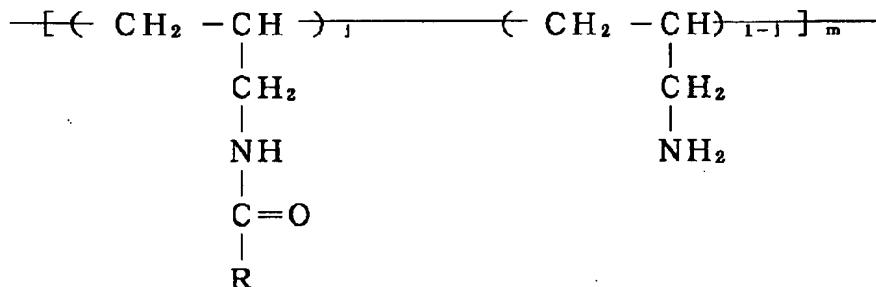
【0007】また、本発明は、一般式

【化5】



30

【化6】



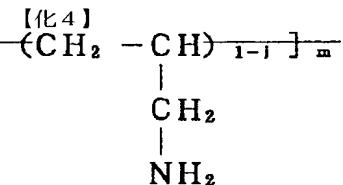
(式中、mは10以上の整数を示し、jは0 < j < 1を満足する数を示し、Rは炭素数1～17のn-またはiso-アルキル基を示す)で表わされるアシル化ポリアリルアミン、またはそのアシル化ポリアリルアミンの塩を製造する方法である。

【発明が解決しようとする課題】上記問題に鑑み、本発明の目的は、カチオン密度の低い新規なポリアリルアミン系重合体及びそれを簡単に製造する方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、カチオン基含有量の少ない新規なポリアリルアミン系重合体及びそれを簡単に製造する方法について鋭意研究を重ねた結果、ポリアリルアミンを、特定の無水カルボン酸で処理することにより、カチオン密度の小さい新規なポリアリルアミン系重合体を簡単に製造することを見いだし、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0006】本発明は、一般式



(式中、mは10以上の整数を示す)で表わされるポリアリルアミンに、一般式(RCO)₂O(式中、Rは炭素数1～17のn-またはiso-アルキル基を示す)で表わされる無水カルボン酸を処理し、次いで、副生したカルボン酸をアルカリにより中和し、必要に応じて更に有機酸または無機酸で処理して一般式

50

【化6】

50

【0008】

【発明の実施の形態】原料のポリアリルアミンの重合度mは10以上であり、好ましくは10～500である。原料のポリアリルアミンはフリータイプが好ましい。フリータイプとしては、既知のポリアリルアミン酸

塩を中和した後、中和塩を除去するため透析したものを使用できるが、市販の分子量約1万の15%ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製PAA-15）、分子量約1万の10%ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製PAA-10C）、分子量約1万の20%ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製PAA-L）、分子量約10万の20%ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製PAA-H）等をそのまま、使用しても良い。

【0009】原料の無水カルボン酸は、一般式 $(RCO)_2O$ （式中、Rは炭素数1～17のn-またはiso-アルキル基を示す）で表わされ、無水酢酸、無水ブロピオン酸、無水n-酪酸、無水イソ酪酸、無水吉草酸、無水ヘキサン酸、無水オクタン酸、無水デカン酸、無水ラウリン酸、無水ステアリン酸、無水パルミチン酸等を例示できる。原料の無水カルボン酸は、その溶解性の点から、上記一般式においてRが炭素数1～11のn-またはiso-アルキル基である無水カルボン酸が好ましい。ポリアリルアミンのアミノ基に対し50モル%以下のアシル化をする場合は、無水カルボン酸の量は、アシル化したいアミノ基に対し同当量で構わない。ポリアリルアミン溶液にするための溶媒としては、水、有機溶媒または、水と有機溶媒との混合溶媒を使用できる。有機溶媒としては、原料の溶解性から、極性溶媒が好ましく、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール等のアルコール類を使用でき、また、アセトニトリル、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンも使用できる。そのうち、ポリアリルアミン溶液にするための溶媒としては、安全性、操作の簡便性から水が好ましい。

【0010】本発明において、ポリアリルアミンを無水カルボン酸と処理するときは、ポリアリルアミン溶液に無水カルボン酸をゆっくり滴下すると良い。滴下は、反応スケールにより異なるが通常、2～8時間かけて行う。反応スケールが小さい場合にはそれ以下でもよく、通常1～8時間かけて行ってもよい。反応は、攪拌しながら行うことが好ましい。この反応は、発熱反応なので、氷等で反応容器を冷却しながら行い、反応溶液を好ましくは40℃以下、さらに好ましくは0～10℃に維持しておくと良い。アシル化終了後、通常、反応液に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ水溶液を加え、アシル化反応後に生成する中間体の側鎖のアミノ基に造塩した無水カルボン酸由來のカルボン酸を、中和することにより、フリータイプの本発明のアシル化ポリアリルアミン溶液を製造することができる。

【0011】しかし、ポリアリルアミンのアミノ基に対し50モル%を越えるアシル化をする場合は、中間体の

側鎖のアミノ基に造塩したカルボン酸を、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリで、適宜、中和しながら、アシル化反応を進行させても良い。この場合、反応液をpH1.0～1.2に維持しておくことが好ましい。中和をするときは、反応液を0～10℃に維持しておくことが好ましい。中和完了の後、その得られた溶液を透析することにより、中和塩を除去し、精製したフリータイプの本発明のアシル化ポリアリルアミン溶液を得ることができる。

【0012】中和塩を除去するための透析としては、操作の簡便さから、特公平7-68289に記載されている電気透析を用いることが好ましい。この場合、通常、精製中のアシル化ポリアリルアミン溶液をGPCクロマトグラフィーに付すと、その液に存在している塩の量を簡単にチェックすることができる。したがって、GPCクロマトグラフィーを利用して、精製の終末を知ることができる。

【0013】精製したフリータイプの本発明のアシル化ポリアリルアミン溶液に、適当量の、好ましくはフリーアミノ基に対し同当量の、無機酸または有機酸を加えることにより、アシル化ポリアリルアミンの無機酸または有機酸塩を製造することができる。この場合、無機酸としては、塩酸、臭化水素酸、よう化水素酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸等を例示できる。また、有機酸としては、酢酸、ブロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、n-吉草酸、イソ吉草酸、メチルエチル酢酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、ヘプトン酸、カプリル酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸等を例示できる。

【0014】この本発明のアシル化ポリアリルアミン塩溶液をアセトン等の溶媒に加えて再沈することにより、アシル化ポリアリルアミンの無機酸または有機酸塩を、固体として取り出すことが可能な場合も多い。本発明のアシル化ポリアリルアミンのアシル化度は、用いた原料の無水カルボン酸の量に依存する。原料のポリアリルアミンのアミノ基に対し当量未満の無水カルボン酸を用いたときは、その無水カルボン酸は、通常、ほとんど、アシル化試薬として消費される。したがって、無水カルボン酸の量により、本発明のアシル化ポリアリルアミンのカチオン密度を調整して製造できる。また、本発明のアシル化ポリアリルアミンのアシル化度は、NMRの測定またはコロイド滴定により測定できる。また、使用する無水カルボン酸の種類により、本発明のアシル化ポリアリルアミンの疎水性を変化させることができる。したがって、本発明のアシル化ポリアリルアミンを各種の用途に使用するとき、適当なカチオン密度を有し、かつ適当な疎水性を有するアシル化ポリアリルアミンを選択することができる。

【0015】

【実施例】

実施例1 30モル%アセチル化ポリアリルアミンの合成

かき混ぜ機、ジムロート還流器、滴下ロート、温度計を備えた4ツロ51丸底セパラブルフラスコに、分子量約1万の10%ポリアリルアミン水溶液(日東紡績(株)製PAA-10C)を3443g(PAAモノマー単位で6.0モル)を仕込み、フラスコを氷水で冷やし200rpmで攪拌しながら、無水酢酸189.54g(1.80モル)をゆっくり滴下し、4時間かけて全量滴下した。反応時の温度は0~5℃に保持した。引き続きフラスコを冷やしながら攪拌して同温度を維持しながら、14.83%の水酸化ナトリウム水溶液511.13g(1.90モル)を滴下し副生した酢酸を中和した。

【0016】得られた中和後の液を、特公平7-68289の記載の方法で電気透析に付し、44時間かけて脱塩し、フリータイプの30モル%アセチル化ポリアリルアミン、すなわち、原料のポリアリルアミンのアミノ基に対し30モル%アセチル化された重合体を得た。この水溶液中の水を重水に変えてNMRを測定した。結果を図1に示す。NMR法では、アミノ基に結合するメチレン基の水素と、アミド基に結合するメチレン基の水素との面積比から、このアセチル化ポリアリルアミンのアセチル化度は、31%と観測された。

【0017】また、図2に、電気透析前後のアセチル化ポリアリルアミン溶液のGPCクロマトグラフィーの結果を示す。GPCクロマトグラフィーの測定においては、溶離液流路ポンプはL-6000、検出器はショーデクスRI SE-61示差屈折率検出器、カラムはアセヒパックの水系ゲル濾過タイプのGS-220HQ(排除限界分子量3000)とGS-620HQ(排除限界分子量200万)とをダブルに接続したものを用いた。サンプルは0.5g/100mlの濃度に調整し、20μLを用いた。溶離液には0.4モル/Lの塩化ナトリウム水溶液を使用した。カラム温度は30℃で、流速は1.0mL/minで実施した。電気透析後のアセチル化ポリアリルアミン水溶液をGPCで測定すると、酢酸ナトリウムに由来する17.6minのピークが消失していることが確認された。

【0018】実施例2 30モル%アセチル化ポリアリルアミン塩酸塩の合成

実施例1により製造したフリータイプの30モル%アセチル化ポリアリルアミン水溶液に、塩酸を加え、アセトニ溶媒により再沈することにより、30モル%アセチル化ポリアリルアミン塩酸塩を得た。この塩酸塩を元素分析をすると、C, 44.75%; H, 9.78%; N, 14.57%であった、一方、30モル%アセチル化ポリアリルアミン塩酸塩の計算値は、C, 45.41%; H, 8.79%; N, 14.71%であった。分析値と計算値は近似しているので、得られたアセチル化ポリアリルアミン塩酸塩は、アミノ基のうちの30%がアセチル化されたものであることが支持される。

リルアミン塩酸塩は、アミノ基のうちの30%がアセチル化されたものであることが支持される。また、コロイド滴定法では、アミノ基のうちの30モル%がアセチル化されたものである構造が支持された。コロイド滴定は、滴定指示薬としてトルイジンブルーを用い、コロイド滴定試薬としてN/400のポリビニル硫酸カリウムを用い、かつ、試料溶液として濃度0.2380g/1のものを5ml用いた。さらに、30モル%アセチル化ポリアリルアミン塩酸塩のIRスペクトルを図3に示す。1650cm⁻¹にアミドカルボニル(-NHCO-)に由来する吸収を示し、アセチル化体の構造を支持している。

【0019】実施例3 50モル%アセチル化ポリアリルアミンの合成

無水酢酸の量を315.77g(3.00モル)、水酸化ナトリウムを18.41%の水酸化ナトリウム水溶液667.31g(3.07モル)用いた以外は、実施例1と同様に操作し、フリータイプの50モル%アセチル化ポリアリルアミンを得た。そのNMRは図4に示される。アセチル化度の計算値は、51モル%であることが判明した。

【0020】実施例4 50モル%アセチル化ポリアリルアミン塩酸塩の合成

実施例3で得た試料を用い、実施例2とほぼ同様な操作を行い、50モル%アセチル化ポリアリルアミン塩酸塩を得た。この塩酸塩を元素分析をすると、C, 49.40%; H, 9.87%; N, 14.05%であった、一方、30モル%アセチル化ポリアリルアミン塩酸塩の計算値は、C, 49.87%; H, 8.89%; 14.54%であり、分析値と計算値は近似しているので、得られたアセチル化ポリアリルアミン塩酸塩は、アミノ基のうちの50モル%がアセチル化されたものであることが支持される。また、そのIRスペクトルは、図5に示され、1650cm⁻¹にアミドカルボニル(-NHCO-)に由来する吸収を示し、アセチル化体の構造を支持している。

【0021】実施例5 50モル%高分子量アセチル化ポリアリルアミンの合成

原料のポリアリルアミンとして、分子量約10万の20%ポリアリルアミン水溶液(日東紡績(株)製PAA-H)の1722g(PAAモノマー単位で6.0モル)に1722gの水を加えた以外は、実施例1と同様に操作し、フリータイプの50モル%のアセチル化ポリアリルアミンを得た。

【0022】実施例6 50モル%高分子量アセチル化ポリアリルアミン塩酸塩の合成

実施例5で得た50モル%アセチル化ポリアリルアミンを用い、実施例2と同様な操作を行い、50モル%アセチル化ポリアリルアミン塩酸塩を得た。この塩酸塩を元素分析をすると、C, 49.32%; H, 10.07

% ; N, 14.06% であった。また、その IR スペクトルは、 1650 cm^{-1} にアミドカルボニル ($-\text{NHC}\text{O}-$) に由来する吸収を示し、アセチル化体の構造を支持している。

【0023】実施例7 40モル%プロピオニル化ポリアリルアミンおよびその塩酸塩の合成

かき混ぜ機、ジムロート還流器、滴下ロート、温度計を備えた 4 ツロ 3 1 丸底セパラブルフラスコに、分子量約 1 万の 10% ポリアリルアミン水溶液 (日東紡績 (株) 製 PAA-10C) を 1763 g (PAA モノマー単位で 3.0 モル) を仕込み、フラスコを氷水で冷やし 200 rpm で搅拌しながら、無水プロピオン酸 161.00 g (1.20 モル) をゆっくり滴下し、6 時間かけて全量滴下した。反応時の温度は 0~5°C に保持した。引き続きフラスコを冷やしながら搅拌して同温度に保持しながら、11.25% の水酸化ナトリウム水溶液 44.7.97 g (1.26 モル) を滴下し副生したプロピオン酸を中和した。得られた中和後の液を、実施例 1 と同様に電気透析に付し、28 時間かけて脱塩し、フリータイプの 40 モル% プロピオニル化ポリアリルアミン、すなわち、原料のポリアリルアミンのアミノ基に対し 40 モル% プロピオニル化された重合体を得た。

【0024】この重合体水溶液に、塩酸を加え、アセトン溶媒により再沈することにより、40 モル% プロピオニル化ポリアリルアミン塩酸塩を得た。この塩酸塩を元素分析すると、C, 49.54% ; H, 10.58% ; N, 13.26% であった。一方、40 モル% プロピオニル化ポリアリルアミン塩酸塩の計算値は、C, 49.75% ; H, 9.15% ; N, 13.81% であった。分析値と計算値とは近似しているので、得られたプロピオニル化ポリアリルアミン塩酸塩は、アミノ基のうちの 40 モル% がプロピオニル化されたものであることが支持される。さらに、40 モル% プロピオニル化ポリアリルアミン塩酸塩の IR スペクトルから、 1650 cm^{-1} にアミドカルボニル ($-\text{NHC}\text{O}-$) に由来する吸収を示し、プロピオニル化体の構造を支持している。

【0025】実施例8 高濃度ポリアリルアミン水溶液の調製

ロータリーエバポレーターに、分子量約 1 万の 10% ポリアリルアミン水溶液 (日東紡績 (株) 製 PAA-10C) を入れ濃縮し、35% ポリアリルアミン水溶液を調製した。

【0026】実施例9~11 20モル%アシル化ポリアリルアミン塩酸塩の合成

かき混ぜ機、ジムロート還流器、滴下ロート、温度計を備えた 4 ツロ 300 m 1 丸底セパラブルフラスコに、実施例 8 で調製した 35% ポリアリルアミン水溶液を 48.40 g (PAA モノマー単位で 0.3 モル) を仕込み、イソプロピルアルコール 65.80 g を加え、15% ポリアリルアミン溶液とした。フラスコを冷やし 200 rpm で搅拌しながら、無水カルボン酸として無水 n- 酢酸 (実施例 12) 、無水 n- 吉草酸 (実施例 13) 又は無水 n- カプロン酸 (実施例 14) 、無水 isoo- 酢酸 (実施例 15) または無水 isoo- 吉草酸 (実施例 16) を用いて表 1 のように 0.12 モル滴下ロートに仕込み、ゆっくり滴下し、3 時間かけて全量滴下した。反応量の温度は 0~5°C に保持した。その後、バス温 30°C で濃縮し、フラスコを氷水で冷やしながら塩酸を加え、すみやかにアセトン溶媒により再沈し、40 モル% アシル化ポリアリルアミン塩酸塩を得た。この塩酸塩の元素分析値と、40 モル% アシル化ポリアリルアミン塩酸塩の計算値をそれぞれ表 1 に示す。表 1 より、分析値と計算値は良く近似しており、得られたアシル化ポリアリルアミン塩酸塩は、アミノ基の 40 モル% がアシル化されたアシル化ポリアリルアミン塩酸塩であることが支持される。また、40 モル% アシル化ポリアリルアミン塩酸塩の IR スペクトルから、 1650 cm^{-1} にアミドカルボニル ($-\text{NHC}\text{O}-$) に由来する吸収を示し、アシル化体の構造を支持している。

0 rpm で搅拌しながら、無水カルボン酸として無水 n- 酢酸 (実施例 9) 、無水 n- 吉草酸 (実施例 10) 又は無水 n- カプロン酸 (実施例 11) を用いて表 1 のように 0.06 モル滴下ロートに仕込み、ゆっくり滴下し、1 時間半かけて全量滴下した。反応量の温度は 0~5°C に保持した。その後、バス温 30°C で濃縮し、フラスコを氷水で冷やしながら塩酸を加え、すみやかにアセトン溶媒により再沈し、20 モル% アシル化ポリアリルアミン塩酸塩を得た。この塩酸塩の元素分析値と、20 モル% アシル化ポリアリルアミン塩酸塩の計算値をそれぞれ表 1 に示す。表 1 より、分析値と計算値は良く近似しており、得られたアシル化ポリアリルアミン塩酸塩は、アミノ基の 40 モル% がアシル化されたアシル化ポリアリルアミン塩酸塩であることが支持される。また、20 モル% アシル化ポリアリルアミン塩酸塩の IR スペクトルから、 1650 cm^{-1} にアミドカルボニル ($-\text{NHC}\text{O}-$) に由来する吸収を示し、アシル化体の構造を支持している。

【0027】実施例12~16 40モル%アシル化ポリアリルアミン塩酸塩の合成

かき混ぜ機、ジムロート還流器、滴下ロート、温度計を備えた 4 ツロ 300 m 1 丸底セパラブルフラスコに、実施例 8 で調製した 35% ポリアリルアミン水溶液を 48.40 g (PAA モノマー単位で 0.3 モル) を仕込み、イソプロピルアルコール 65.80 g を加え、15% ポリアリルアミン溶液とした。フラスコを冷やし 200 rpm で搅拌しながら、無水カルボン酸として無水 n- 酢酸 (実施例 12) 、無水 n- 吉草酸 (実施例 13) 又は無水 n- カプロン酸 (実施例 14) 、無水 isoo- 酢酸 (実施例 15) または無水 isoo- 吉草酸 (実施例 16) を用いて表 1 のように 0.12 モル滴下ロートに仕込み、ゆっくり滴下し、3 時間かけて全量滴下した。反応量の温度は 0~5°C に保持した。その後、バス温 30°C で濃縮し、フラスコを氷水で冷やしながら塩酸を加え、すみやかにアセトン溶媒により再沈し、40 モル% アシル化ポリアリルアミン塩酸塩を得た。この塩酸塩の元素分析値と、40 モル% アシル化ポリアリルアミン塩酸塩の計算値をそれぞれ表 1 に示す。表 1 より、分析値と計算値は良く近似しており、得られたアシル化ポリアリルアミン塩酸塩は、アミノ基の 40 モル% がアシル化されたアシル化ポリアリルアミン塩酸塩であることが支持される。また、40 モル% アシル化ポリアリルアミン塩酸塩の IR スペクトルから、 1650 cm^{-1} にアミドカルボニル ($-\text{NHC}\text{O}-$) に由来する吸収を示し、アシル化体の構造を支持している。

【0028】実施例17 20モル%n-ブチリル化ポリアリルアミン塩酸塩の合成

実施例 9 で得た、20 モル% n-ブチリル化ポリアリルアミン塩酸塩に、水を加え溶解し、ポリマー濃度 5% の水溶液を得た。このポリマー溶液に、アミノ基と塩酸が

造塩している部分と同当量の水酸化ナトリウムを加え、塩酸を中和した。得られた中和後の液を、実施例1と同様に電気透析に付し脱塩し、フリータイプの20モル%n-ブチリル化ポリアリルアミン、すなわち、原料のポリアリルアミンのアミノ基に対し20%n-ブチリル化された重合体を得た。

実施例	7%カルボン酸アミン塩酸塩 合成物	アリ基 RCO-の R	無水カルボン酸 無水カルボン酸 仕込量 [g] ([%])	割合アミン塩酸塩の元素分析値[wt%]			7%カルボン酸アミン 塩酸塩の7%化度 [モル%]			
				分析値	計算値					
			C	H	N	C	H			
実施例9	n-ブチリル化アリルアミン塩酸塩	n-C ₄	無水n-酪酸 無水n-酪酸 9.49(0.06)	45.65 51.65	9.42 9.65	14.00 13.02	45.51 51.63	9.05 9.42	13.97 13.09	20.40 40.11
実施例12	n-ブチリル化アリルアミン塩酸塩	n-C ₄	無水n-酪酸 無水n-酪酸 18.98(0.12)	46.28 52.88	10.13 10.58	13.51 12.63	46.80 53.33	9.19 9.67	13.59 12.44	19.08 38.64
実施例10	n-ペンタノイル化アリルアミン塩酸塩	n-C ₅	無水n-吉草酸 無水n-吉草酸 11.18(0.06)	48.02 55.21	10.09 10.71	13.13 11.96	47.64 54.86	9.33 9.89	13.23 11.85	20.95 41.23
実施例13	n-ペンタノイル化アリルアミン塩酸塩	n-C ₅	無水n-吉草酸 無水n-吉草酸 22.35(0.12)	51.45 53.62	10.15 10.43	12.74 12.27	51.63 53.33	9.42 9.67	13.09 12.44	39.41 40.08
実施例11	n-ヘキサノイル化アリルアミン塩酸塩	n-C ₆	無水n-カロン酸 無水n-カロン酸 12.86(0.06)	48.02 55.21	10.09 10.71	13.13 11.96	47.64 54.86	9.33 9.89	13.23 11.85	20.95 41.23
実施例14	n-ヘキサノイル化アリルアミン塩酸塩	n-C ₆	無水n-カロン酸 無水n-カロン酸 25.72(0.12)	51.45 53.62	10.15 10.43	12.74 12.27	51.63 53.33	9.42 9.67	13.09 12.44	39.41 40.08
実施例15	iso-ブチリル化アリルアミン塩酸塩	iso-C ₄	無水iso-酪酸 無水iso-酪酸 18.98(0.12)	46.28 52.88	10.13 10.58	13.51 12.63	46.80 53.33	9.19 9.67	13.59 12.44	19.08 38.64
実施例16	iso-ペンタノイル化アリルアミン塩酸塩	iso-C ₅	無水iso-吉草酸 無水iso-吉草酸 22.35(0.12)	48.02 55.21	10.09 10.71	13.13 11.96	47.64 54.86	9.33 9.89	13.23 11.85	20.95 41.23

【0031】

【発明の効果】本発明のアシル化ポリアリルアミンは、ポリアリルアミンのアミノ基構造をアシル化することによりポリアリルアミンのカチオン密度を変化させたものである。本発明のアシル化ポリアリルアミンは、製造が容易であり、カチオン密度を容易に制御できる点で、現在ポリアリルアミンが使用されている分野でかつカチオン密度が小さいことが望まれている分野に、極めて有効な材料を提供すると考えられる。本発明のアシル化ポリアリルアミンは、反応染料用染料固着剤、直接染料用染料固着剤等の分野で使用することが提案される。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1で合成した30モル%アセチル化ポリアリルアミンのNMRスペクトルである。

【図2】図2は、実施例1で合成した30モル%アセチル化ポリアリルアミンの電気透析前後のGPCクロマトグラフィーの結果である。

【図3】図3は、実施例2で合成した30モル%アセチル化ポリアリルアミン塩酸塩のIRスペクトルである。

【図4】図4は、実施例3で合成した50モル%アセチル化ポリアリルアミンのNMRスペクトルである。

【図5】図5は、実施例4で合成した50モル%アセチル化ポリアリルアミン塩酸塩のIRスペクトルである。

【図6】図6は、実施例7で合成した40モル%プロピオニル化ポリアリルアミン塩酸塩のIRスペクトルであ

る。【0029】表1は、無水カルボン酸の処理量と得られたアシル化ポリアリルアミンの元素分析値及びアシル化度を表わしたものである。

【0030】

【表1】

る。

【図7】図7は、実施例9で合成した20モル%n-ブチリル化ポリアリルアミン塩酸塩のIRスペクトルである。

30 【図8】図8は、実施例10で合成した20モル%n-ペンタノイル化ポリアリルアミン塩酸塩のIRスペクトルである。

【図9】図9は、実施例11で合成した20モル%n-ヘキサノイル化ポリアリルアミン塩酸塩のIRスペクトルである。

【図10】図10は、実施例12で合成した40モル%n-ブチリル化ポリアリルアミン塩酸塩のIRスペクトルである。

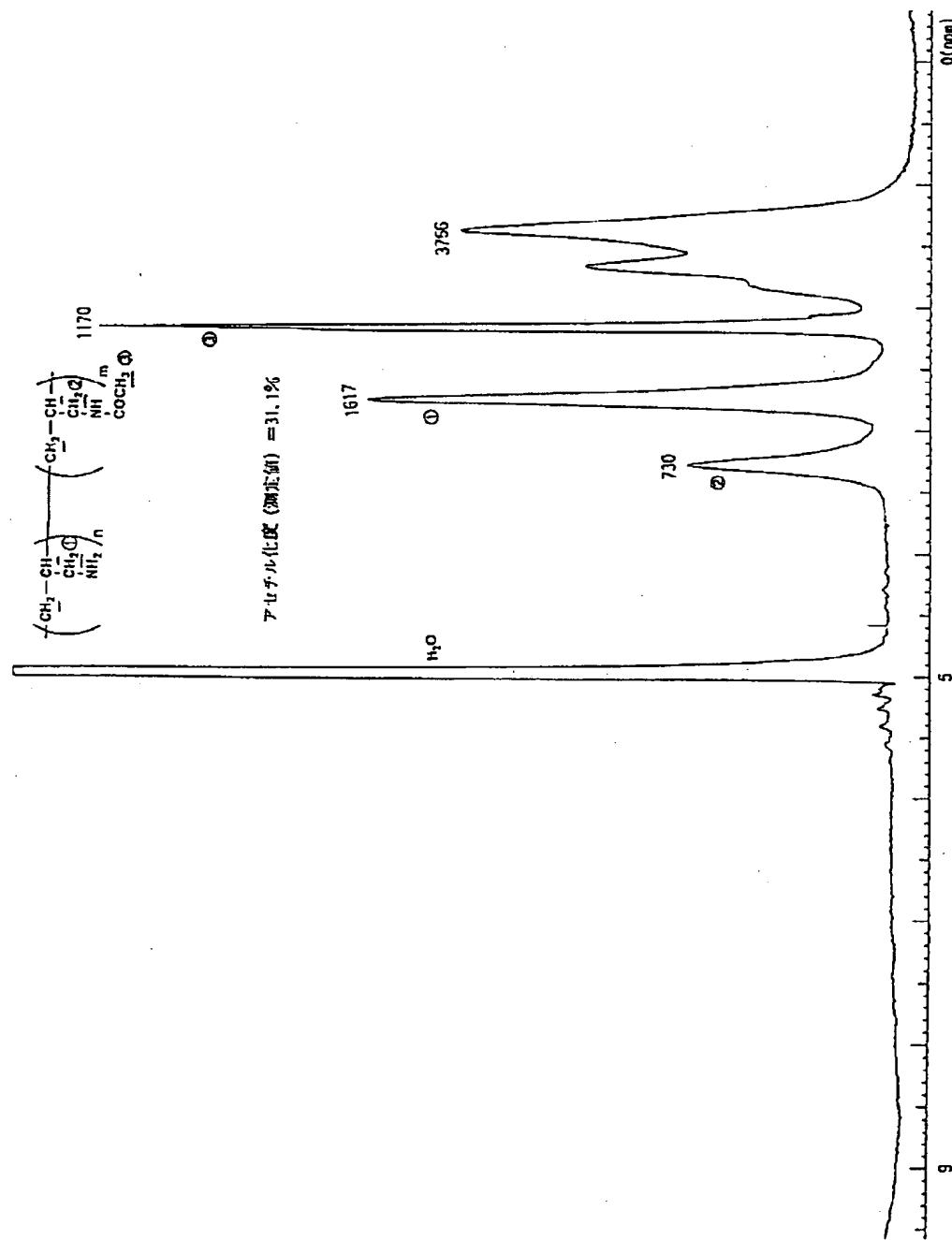
40 【図11】図11は、実施例13で合成した40モル%n-ペンタノイル化ポリアリルアミン塩酸塩のIRスペクトルである。

【図12】図12は、実施例14で合成した40モル%n-ヘキサノイル化ポリアリルアミン塩酸塩のIRスペクトルである。

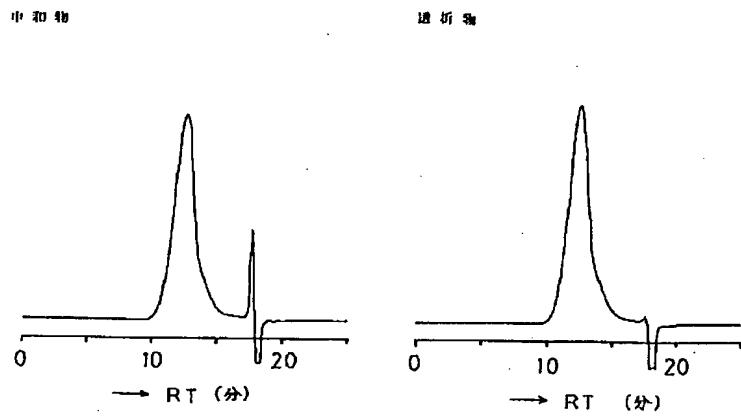
【図13】図13は、実施例15で合成した40モル%iso-ブチリル化ポリアリルアミン塩酸塩のIRスペクトルである。

50 【図14】図14は、実施例16で合成した40モル%iso-ペンタノイル化ポリアリルアミン塩酸塩のIRスペクトルである。

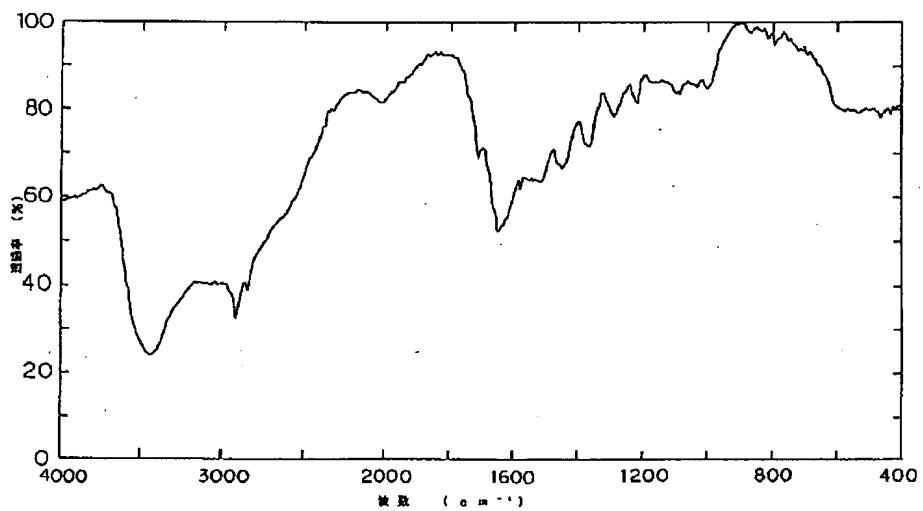
【図1】



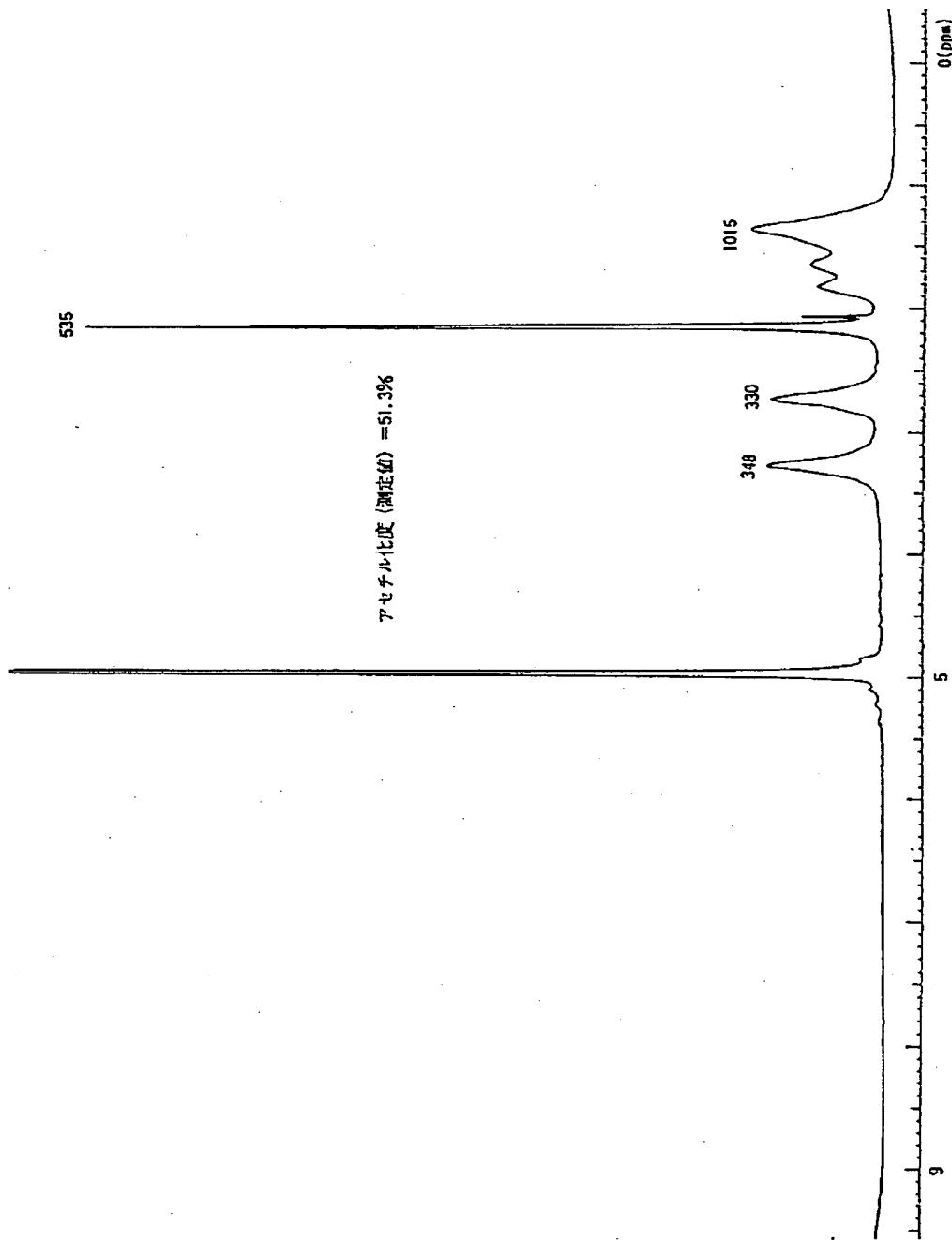
【図2】



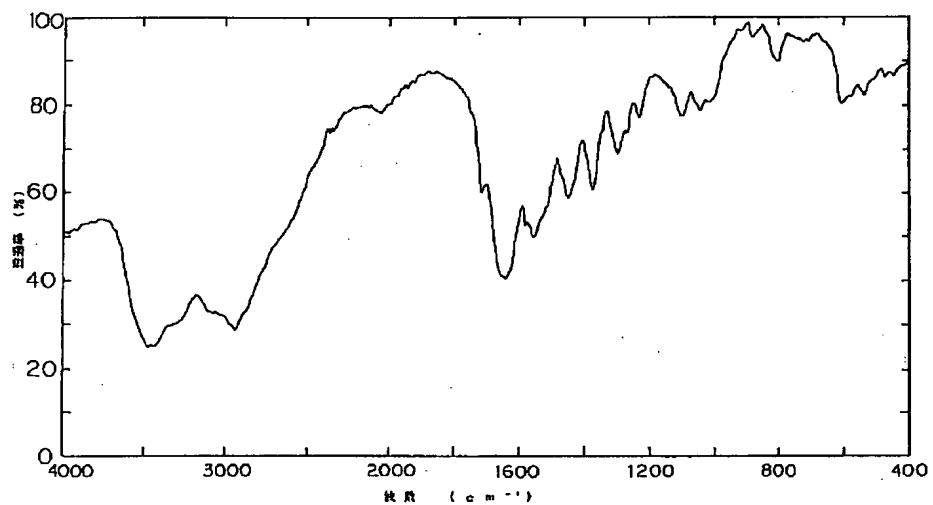
【図3】



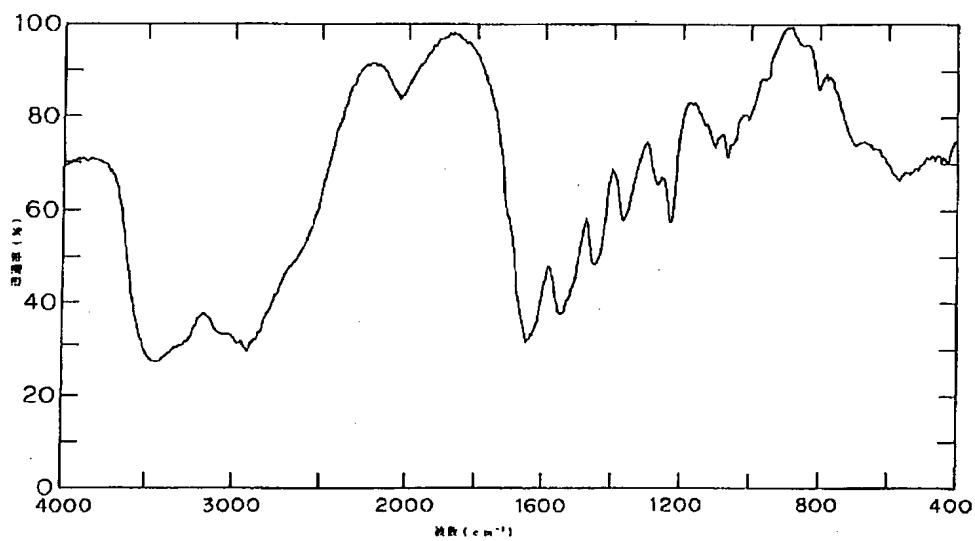
【図4】



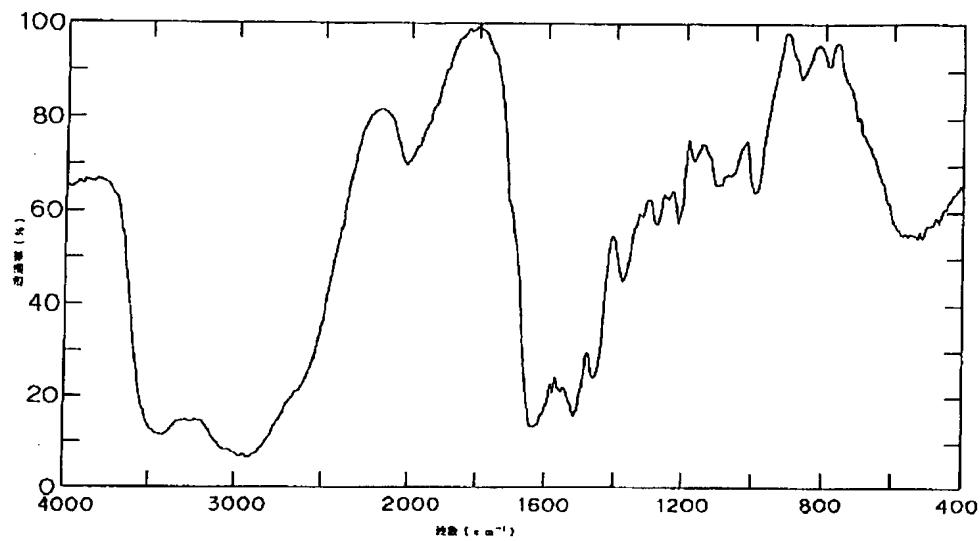
【図5】



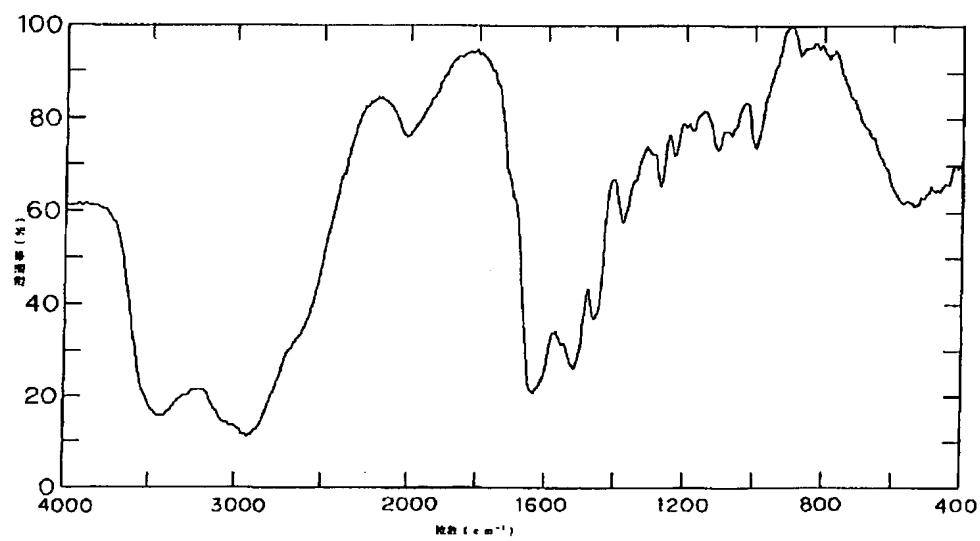
【図6】



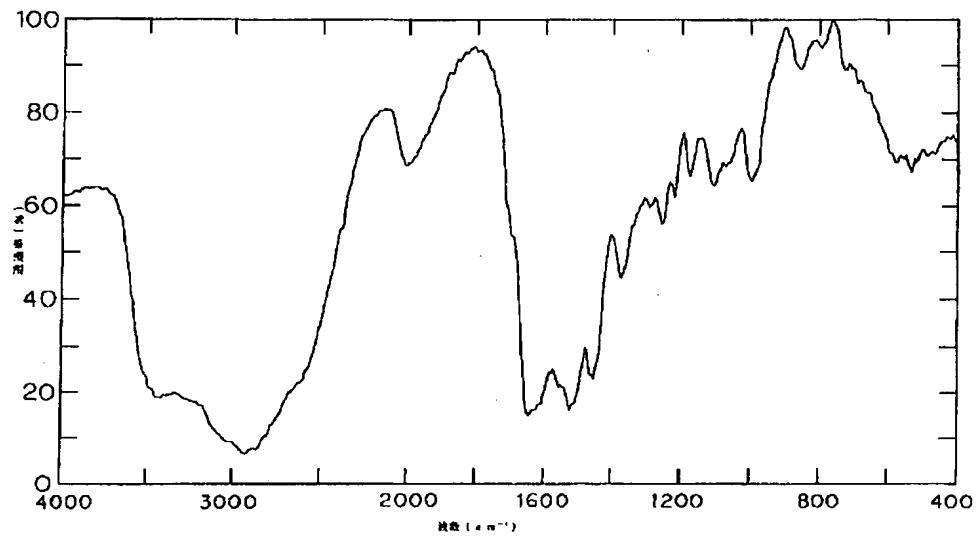
【図7】



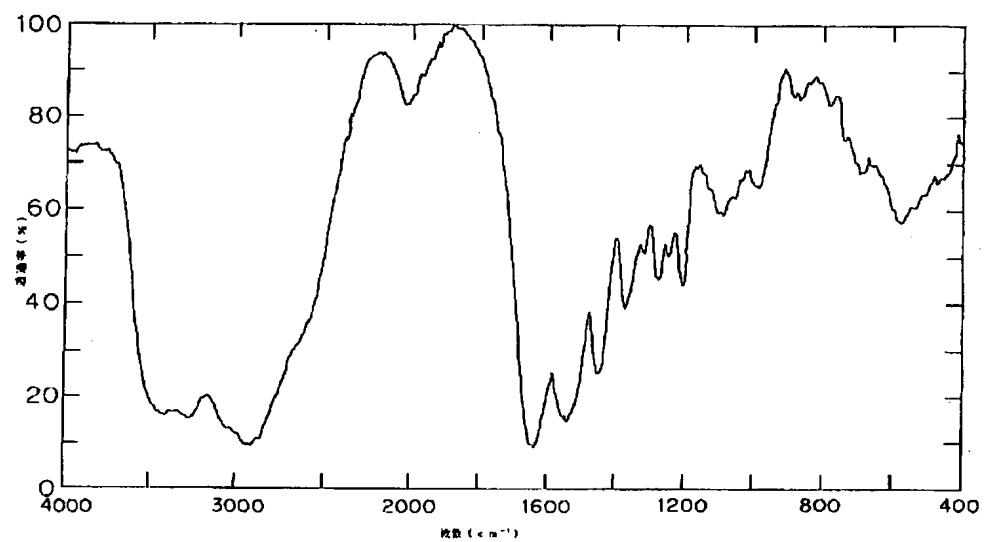
【図8】



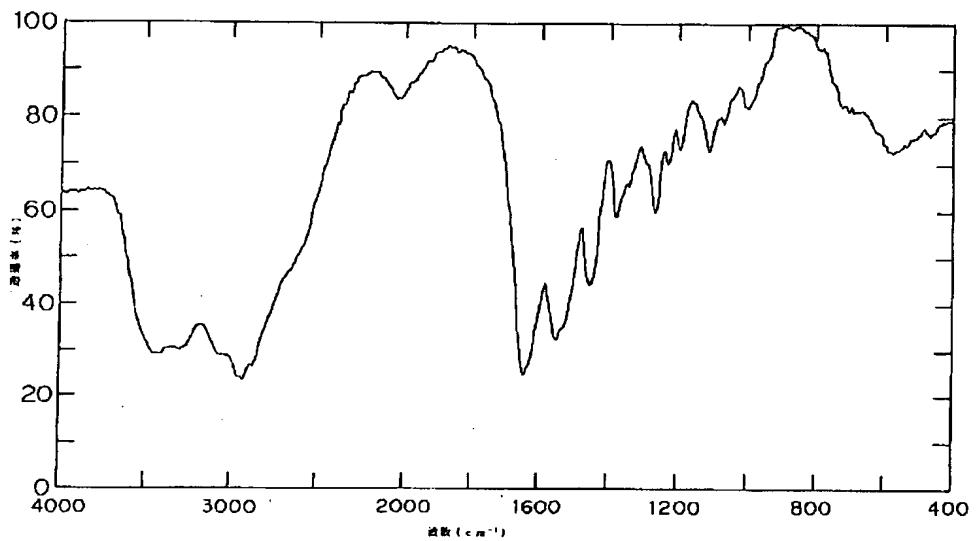
【図9】



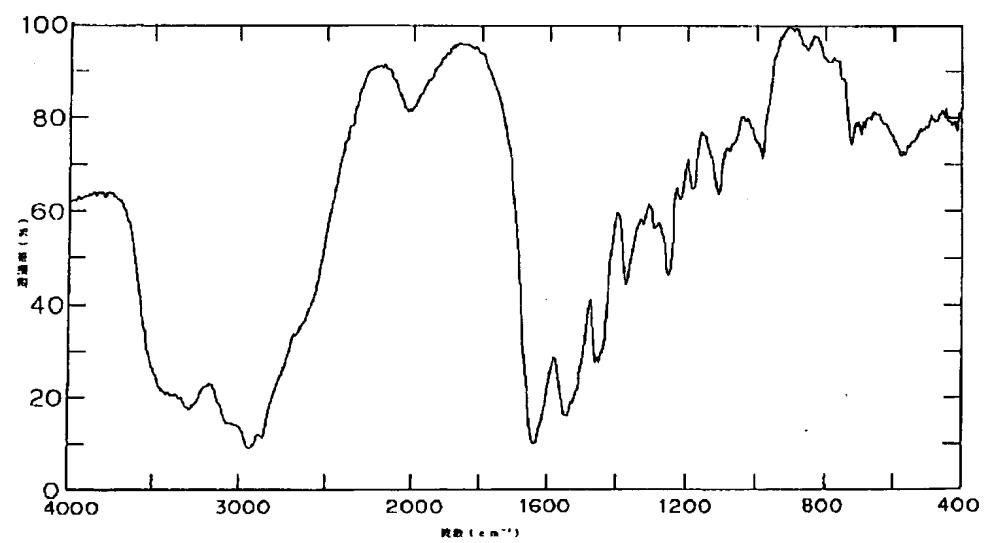
【図10】



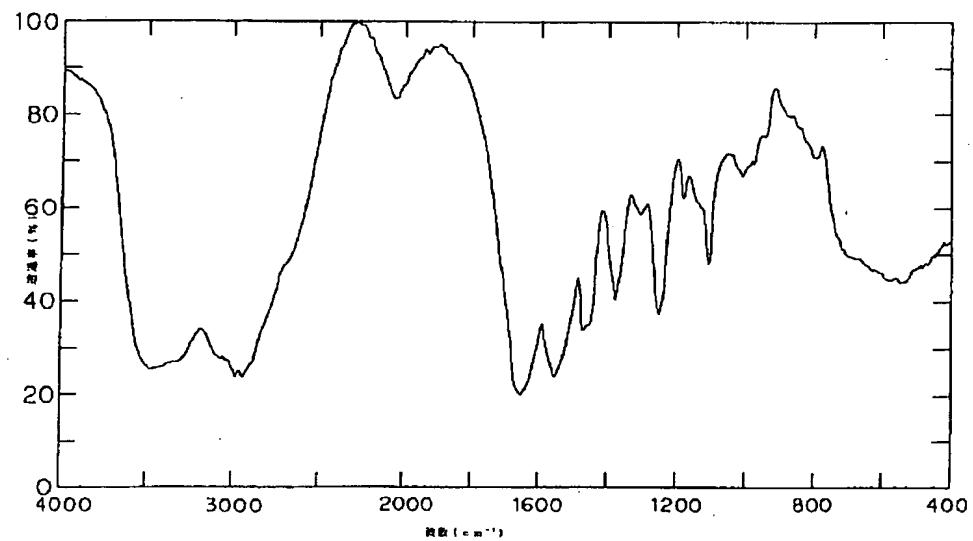
【図1.1】



【図1.2】



【図1.3】



【図1.4】

